

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

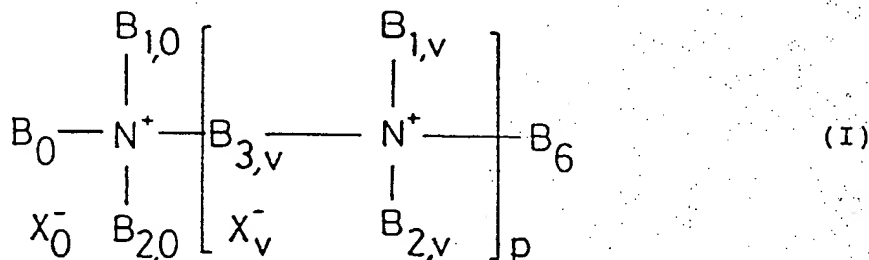


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : A01N 57/34, 57/36, C02F 1/50 // (A01N 57/34, 59/20, 59/16 A01N 33/12) (A01N 57/36 A01N 59/20, 59/16, 33/12)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 91/04668</b>  (43) Date de publication internationale: 18 avril 1991 (18.04.91)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE90/00055 (22) Date de dépôt international: 9 octobre 1990 (09.10.90)  (30) Données relatives à la priorité: 08901081 9 octobre 1989 (09.10.89) BE  (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FABRI- COM AIR CONDITIONING S.A. [BE/BE]; Rue du Monténégro 138 à 144, B-1060 Bruxelles (BE).  (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LEGROS, Alain [BE/ BE]; Rue du Docteur-Maitre 11, B-6120 Nalines (BE).</p>		<p>(74) Mandataire: VANDERPERRE, Robert; Bureau Vander Haeghen, Avenue de la Toison d'Or 63, B-1060 Bruxelles (BE).  (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet euro- péen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (bre- vet européen), NO, SE (brevet européen), US.  Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: DISINFECTANT COMPOSITION AND METHOD OF DISINFECTION

(54) Titre: COMPOSITION DESINFECTANTE ET PROCEDE DE DESINFECTION



(57) Abstract

A composition intended for disinfecting liquids and/or surfaces or for preserving food or drink. The composition comprises at least one quaternary phosphonium compound and at least one quaternary ammonium compound of formula (I) having a molecular weight of between 1000 and 50000, preferably between 1000 and 5000. A method of disinfecting using such a composition is also described.

(57) Abrégé

La présente invention est relative à une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant au moins un composé de phosphonium quaternaire et au moins un composé d'ammonium quaternaire de formule (I) ayant un poids moléculaire compris entre 1.000 et 50.000, de préférence entre 1.000 et 5.000. L'invention est également relative à un procédé de désinfection utilisant une telle composition.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

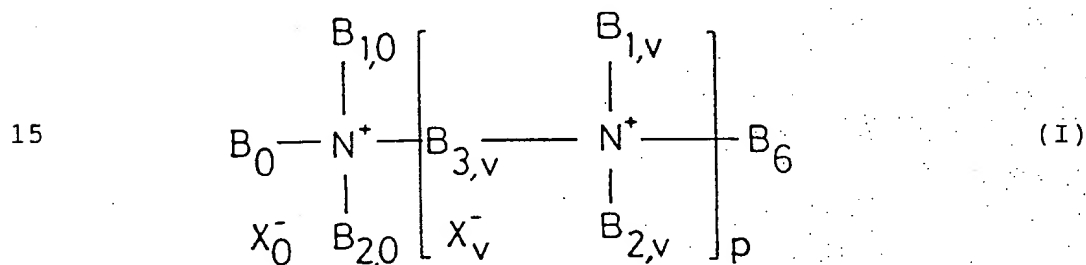
AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brésil	IT	Italie	PL	Pologne
CA	Canada	JP	Japon	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
DE	Allemagne	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DK	Danemark			TG	Togo
				US	Etats-Unis d'Amérique

# COMPOSITION DESINFECTANTE ET PROCEDE DE DESINFECTION

---

## ABREGE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant au moins un composé de phosphonium quaternaire et au moins un composé d'ammonium quaternaire de formule (I) ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 50.000, de préférence entre 1000 et 5000.



20

L'invention est également relative à un procédé de désinfection utilisant une telle composition.

## L'ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu de désinfecter des liquides et/ou des surfaces au moyen de compositions contenant des composés d'ammonium quaternaire.

30

Ainsi le document WO 87/02221 décrit des compositions contenant un polymère ou copolymère obtenu par condensation d'une diamine avec un dihalogénure et des ions d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, l'argent et le manganèse.

Il est également connu d'utiliser, par exemple, par le document US-A-3 364 141, des composés de phosphonium pour le traitement d'eau industrielle, ces composés agissant en tant qu'algicides, fongicides et bactéricides.

Bien que les solutions proposées dans ces documents sont acceptables, l'homme du métier a toujours essayé de réduire les quantités de désinfectants nécessaires pour obtenir un même résultat de désinfection.

Ainsi le document EP-A-0 258 737 enseigne une composition désinfectante contenant un phosphonium et un ammonium, à savoir du benzyl-diméthyl-alkyl ammonium, le rapport en poids entre l'ammonium et le phosphonium étant compris entre 1:9 et 9:1.

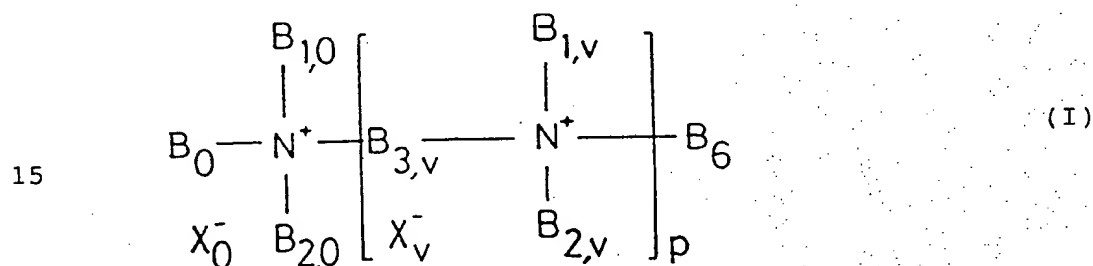
Si cette composition semble être efficace à l'encontre de germes de souches cibles, il semble qu'elle ne soit que peu active pour tuer des germes de souches stressées ou des germes banaux.

Le demandeur a remarqué qu'en utilisant des compositions désinfectantes contenant un phosphonium et des ammoniums particuliers, il était possible de tuer rapidement des germes banaux et des germes stressés.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

La composition désinfectante suivant l'invention qui peut être utilisée pour la désinfection de liquides et/ou surfaces ou pour la conservation d'aliments ou boissons contient au moins un composé de phosphonium quaternaire et un composé d'ammonium quaternaire, ce dernier étant un composé de poids moléculaire compris entre 1000 et 50.000 de formule (I)

10



15

20 dans laquelle :

- p est un nombre entier au moins égal à 1 ;
- v est un nombre entier compris entre 1 et p ;
- $B_0$  et  $B_6$  qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone ;
- $B_{1,0}$ ,  $B_{2,0}$ ,  $B_{1,v}$  et  $B_{2,v}$  pour v compris entre 1 et p désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné ou par un groupement carboxyle ou par

30

35

un groupement hydroxyle,  $B_{1,0}$ ,  $B_{2,0}$ ,  $B_{1,v}$  et  $B_{2,v}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $B_{1,v}$  et/ou  $B_{2,v}$  pouvant être reliés respectivement à  $B_{1,v+1}$  et/ou  $B_{1,v-1}$  et à  $B_{2,v+1}$  et/ou  $B_{2,v-1}$  ;

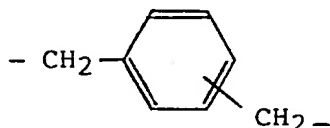
5

- $B_{3,v}$  pour  $v$  compris entre 1 et  $p$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement substitué, insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ou un groupe biguanide ou un groupe de formule

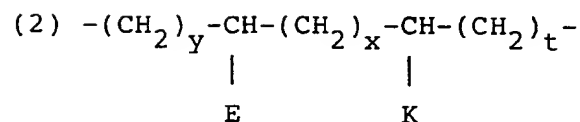
10

(1) o-, m- ou p-xylydène de formule :

15



20

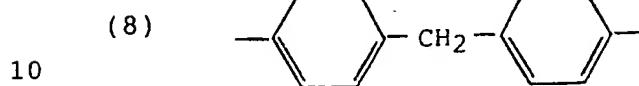


25

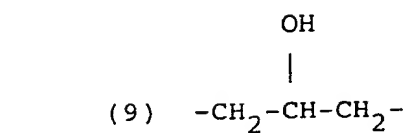
30

où  $x$ ,  $y$  et  $t$  sont des nombres entiers allant de 0 à 11, tels que la somme de  $x + y + t$  est égale ou supérieure à 6 et inférieure à 18, tandis que les symboles  $E$  et  $K$  désignent l'hydrogène ou des radicaux alkyle contenant moins de 18 atomes de carbone ;

- (3)  $-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$  ,  
 (4)  $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  ,  
 (5)  $-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$  ,  
 (6)  $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}-(\text{CH}_2)_n-$  ,  
 5 (7)  $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$  ,



15 où n est égal à 1, 2 ou 3.



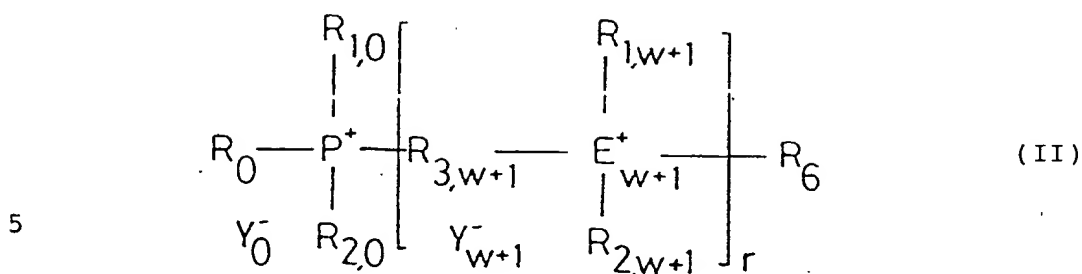
et

25  $\text{X}_0^-$  et  $\text{X}_{v+1}^-$  désignent un anion, de préférence un atome d'halogène tel qu'un atome de brome ou de chlore.

De préférence, le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire est compris entre 1000 et 5000.

30

Le composé de phosphonium quaternaire répond avantageusement à la formule générale suivante :



10

dans laquelle :

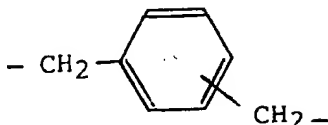
- r est un nombre entier éventuellement égal à 0 ;
- 15 - w est un nombre entier compris entre 0 et r ;
- $R_0$  et  $R_6$  qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement substitué et éventuellement insaturé, ce radical
- 20 contenant de 1 à 22 atomes de carbone ;
- $R_{1,0}$ ,  $R_{2,0}$ ,  $R_{1,g+1}$  et  $R_{2,g+1}$  pour g compris entre 0 et r désignent un groupe hydrocarboné éventuelle-
- 25 ment ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné ou par un groupement hydroxyle,  $R_{1,g+1}$  et  $R_{2,g+1}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $R_{1,g+1}$  et/ou  $R_{2,g+1}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,g+2}$  et/ou  $R_{1,g}$  et à  $R_{2,g+2}$
- 30 et/ou  $R_{2,g}$  ;
- $E_{3,w+1}$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ou un groupe



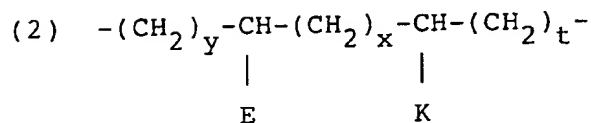
de formule :

(1) o-, m- ou p-xylylidène de formule :

5



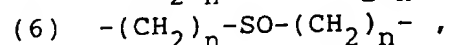
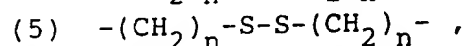
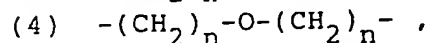
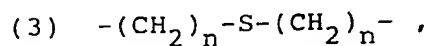
10



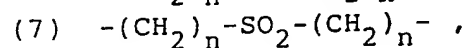
15

où x, y et t sont des nombres entiers allant de 0 à 11, tels que la somme de x + y + t est égale ou supérieure à 0 et inférieure à 18, tandis que les symboles E et K désignent de l'hydrogène ou des radicaux alkyle contenant moins de 18 atomes de carbone ;

20

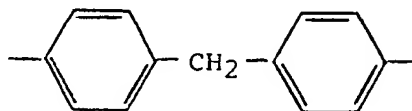


25



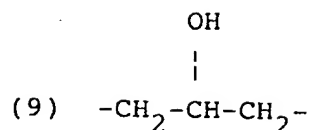
30

(8)



35

où n est égal à 1, 2 ou 3.



5 et

$\text{Y}_0^-$  et  $\text{Y}_{w+1}^-$  désignent un anion, de préférence un halogène.

10 La composition suivant l'invention contient également avantageusement un ion d'un métal choisi avantageusement parmi le fer, le cuivre, l'argent, l'or, le manganèse, le zinc et un mélange de tels ions, cet ion de métal permettant d'accroître encore l'efficacité de la composition.

15

La composition suivant l'invention contient de 5 à 95 % en poids d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000 par rapport à la quantité totale de phosphonium et d'ammonium présents dans la composition.

20 De préférence, la composition contient de 5 à 95 % de phosphonium par rapport à la quantité totale de phosphonium et ammonium présents dans la composition.

Selon des particularités des composés de formules I et II,  $\text{R}_0$  et/ou  $\text{R}_6$  et/ou  $\text{B}_0$  et/ou  $\text{B}_6$  sont des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués et insaturés contenant de 16 à 22 atomes de carbone, de préférence 16 atomes de carbone. Ces groupes peuvent, par exemple, être substitués par un ou des groupes

25 hydroxyles ou carboxyles ou par des halogènes.

30

Dans des formes particulières des composés de formules (I) et (II),

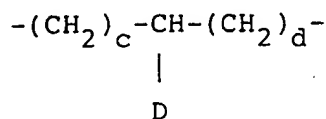
- 5 - pour au moins un  $l$  compris entre 0 et  $p$ ,  $B_{1,l}$  et  $B_{1,l+1}$  sont reliés entre eux et/ou  $B_{2,l}$  et  $B_{2,l+1}$  sont reliés entre eux en formant de préférence un groupe identique à  $B_{3,l+1}$ , tel qu'un groupe de formule  $-(CH_2)_2^-$ , et
- 10 - pour au moins un  $k$  compris entre 0 et  $r$ ,  $R_{1,k}$  et  $R_{1,k+1}$  sont reliés entre eux et/ou  $R_{2,k}$  et  $R_{2,k+1}$  sont reliés entre eux en formant de préférence un groupe identique à  $R_{3,k+1}$  tel qu'un groupe de formule  $-(CH_2)_2^-$ .

15 Dans d'autres formes particulières des composés de formules (I) et (II),

- 20 -  $B_{3,1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2^-$  lorsque  $l$  est un nombre pair, tandis que  $B_{3,1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^-$  lorsque  $l$  est un nombre impair, ou inversement, et

- 25 -  $R_{3,k+1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2^-$  lorsque  $k$  est un nombre impair, tandis que  $R_{3,k+1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^-$  lorsque  $k$  est un nombre pair, ou inversement.

30  $R_{3,k+1}$  et  $B_{3,1}$  dans les composés de formules (I) et (II) peuvent, par exemple, être choisis parmi les groupes de formule



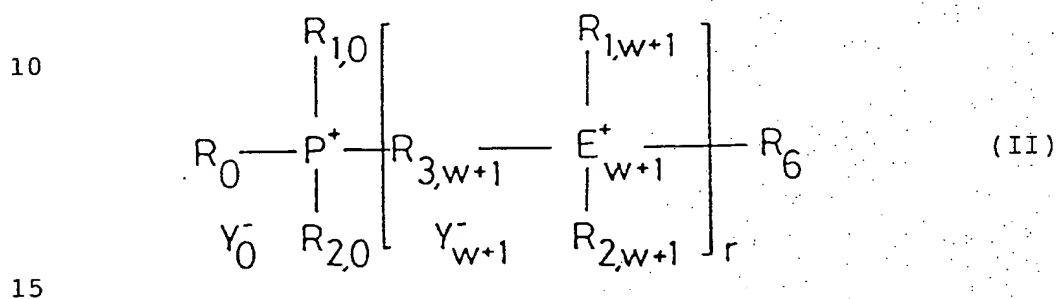
dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_{1-4}$  alkyle, c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c+d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8.

La présente invention a également pour objet

- 10 - un procédé de désinfection de liquides dans lequel on ajoute à ces liquides au moins une composition suivant l'invention ;
- 15 - un procédé de désinfection de surfaces dans lequel on met lesdites surfaces en contact avec au moins une composition suivant l'invention ;
- 20 - un procédé de conservation de boissons dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'invention, et
- un procédé de conservation d'aliments dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'invention.

EXEMPLES DE COMPOSES POUR DES COMPOSITIONS  
SUIVANT L'INVENTION

Des composés de phosphonium qui peuvent être  
5 utilisés dans les compositions suivant l'invention sont  
des composés de formule (II):



20 dans laquelle  $r, w, R_0, R_6, R_{1,0}, R_{2,0}, R_{1,w+1}, R_{2,w+1}, y_0, y_{w+1}$  ont les significations données ci-avant.

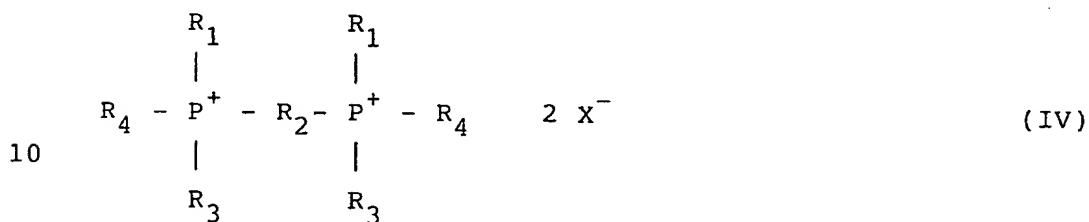
Des exemples particuliers de composés de phosphonium quaternaire sont donnés ci-après :

25 - des composés de formule



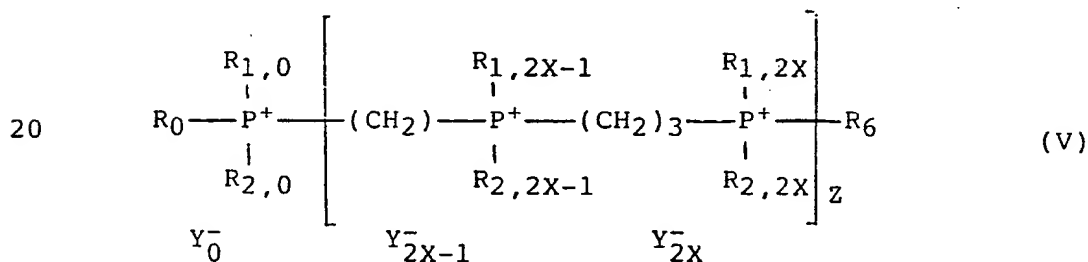
35 dans laquelle au moins un des symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$   
désigne un radical alkyle contenant plus de 6 atomes de  
carbone et le ou les autres symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$   
désignent un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de

carbone ou un radical aryle monocyclique éventuellement substitué, par exemple par un radical alkyle inférieur, par un halogène ou par un groupe hydroxy, tandis que X désigne un anion choisi parmi le chlore, le brome, l'iode, le bicarbonate ou le phosphate ;



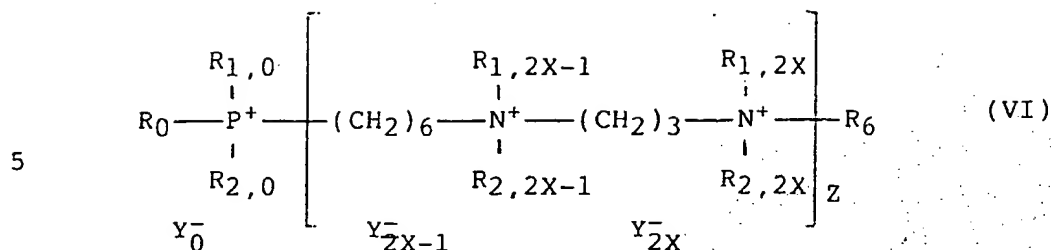
dans laquelle les symboles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et X ont les significations indiquées plus haut.

- des composés de formule



avec X compris entre 1 et Z

dans laquelle  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,0}$ ,  $R_{2,0}$ ,  $R_{1,2X-1}$ ,  $R_{2,2X-1}$ ,  $R_{1,2X}$  et  $R_{2,2X}$  désignent un radical hydrocarboné éventuellement substitué et éventuellement insaturé, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone, ou encore



10

dans laquelle  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,0}$ ,  $R_{2,0}$ ,  $R_{1,2X-1}$ ,  $R_{2,2X-1}$ ,  $R_{1,2X}$  et  $R_{2,2X}$  désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné ou par un groupement hydroxyle.

15

Des composés de phosphonium de formule (III) peuvent être préparés en faisant réagir une phosphine avec un halogénure d'un composé hydrocarboné.

20

Ainsi le bromure de triphényl hexadécyl phosphonium (P2) a été préparé de la manière suivante :

25 On a mélangé 13,11 g de triphénylphosphine à 15,26 g de bromure d'hexadécane. Le réacteur a été maintenu à 110°C sous atmosphère d'argon et sous agitation.

30 Après 24 heures de réaction, le mélange était limpide et contenait plus de 90% de bromure d'hexadécyl triphényl phosphonium.

De manière similaire, mais en faisant réagir de la triphényl phosphine ou de la diméthyl phényl phos-

35

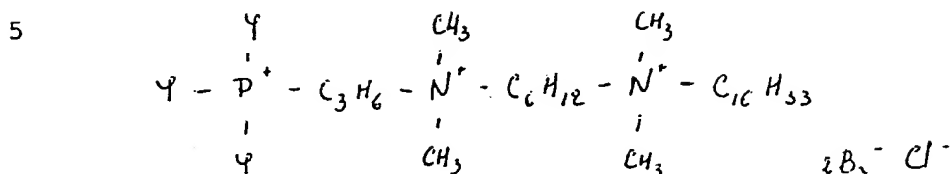
phine ou de la diéthyl phényl phosphine ou de la tripropyl phosphine ou de la diphenyl hexadécyl phosphine ou de la diphenyl octyl phosphine ou de la tritolyl phosphine ou de la diphenyl tolyl phosphine ou de la méthyl dioctyl phosphine avec un chlorure, bromure ou iodure de dihydroxyoctodécane, d'hexadécane, d'octadécane, de docosane, d'octane, de dodécane, de toluène ou de benzène, on a préparé les phosphonium suivants :

- 10    - bromure de triphényl hexadécyl phosphonium                    (P2),
- bromure de triphényl octadécyl phosphonium                    (P5),
- bromure de triphényl dodécyl phosphonium                    (P1),
- bromure de triéthyl dodécyl phosphonium,
- bromure de diméthyl dodécyl phényl phosphonium,
- 15    - chlorure de triphényl benzyl phosphonium,
- chlorure de tributyl benzyl phosphonium                    (P27),
- chlorure de diméthyl dodécyl phényl phosphonium,
- bromure de diéthyl dodécyl phényl phosphonium,
- bromure de tripropyl dodécyl phosphonium,
- 20    - bromure de tripropyl hexadécyl phosphonium                    (P3),
- bromure de diphenyl dihexadécyl phosphonium                    (P4),
- bromure de triphényl docosyl phosphonium                    (P6),
- bromure de dodécyl tritolyl phosphonium                    (P13),
- bromure de dodécyl diphenyl tolyl phosphonium                    (P12),
- 25    - bromure de cétyl triphényl phosphonium,
- bromure de méthyl dioctyl phényl phosphonium,
- iodure de triéthyl dodécyl phosphonium,
- bromure d'octadécyl  $\alpha, \omega$  bis-triphényl phosphonium                    (P9),
- 30    - bromure d'hexadécyl  $\alpha, \omega$  bis-triéthyl phosphonium (P7),
- bromure de diphenyl dioctyl phosphonium                    (P10),
- bromure de triphényl dihydroxyoctadécyl phosphonium                    (P11),
- bromure de tripropyl benzyl phosphonium                    (P32).



Des composés contenant plusieurs groupements phosphonium en un ou des groupements phosphonium et un ou des groupements ammonium peuvent être obtenus en faisant réagir des phosphines avec des dihalogénures, 5 des amines avec des dihalogénures avant de les faire réagir avec des phosphines, etc.

A titre d'exemple on a préparé un composé P34 de formule



10  $\Psi$  : phényle

de la manière suivante :

15

On a mélangé 26,2 g de triphényl phosphine avec 15,75 g de 1,3-bromochloropropane dans 100 g d'eau. On a porté le mélange à 65°C et on a maintenu ce mélange à cette température et sous agitation pendant 3 heures.

20

On a ensuite ajouté 17,23 g de 1,6- tétra-méthylhexane diamine.

25

On a porté ce mélange à 121°C sous atmosphère d'argon et on a maintenu celui-ci à cette température et sous agitation pendant 16 heures.

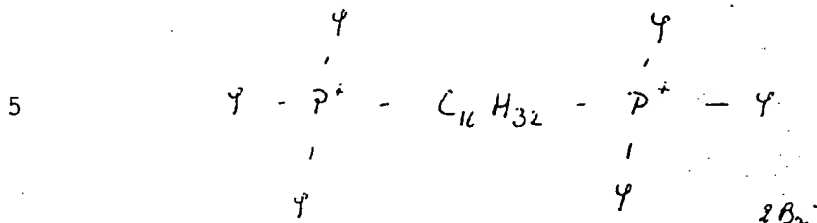
30

On a enfin ajouté 30,5 g de 1-bromohexadécane et on a chauffé le mélange sous agitation à 90°C pendant 12 heures.

Le produit obtenu avait un poids moléculaire de 897,38 g.

35

Le composé P8 de formule :

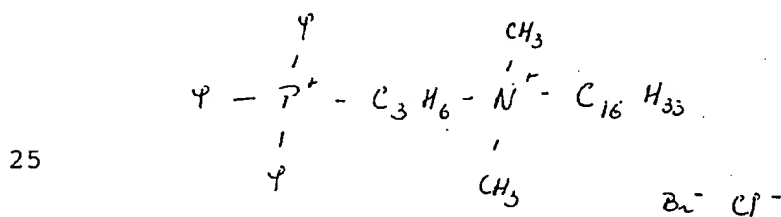


Ph : phényle

a été préparé de la manière suivante :

On a mélangé 5,24 g de triphényl phosphine avec 3,83 g de dibromo hexadécane sous atmosphère d'argon. On a porté ce mélange à une température de 120°C et on a maintenu cette température pendant 4 heures.

Le composé P14 de formule :



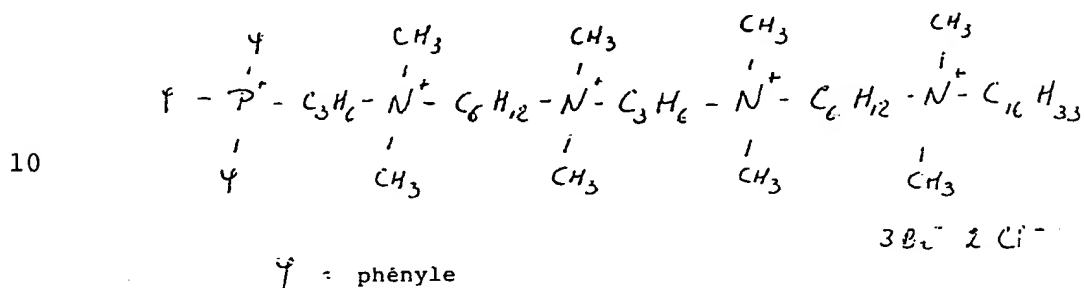
Ph : phényle

a été obtenu de la manière suivante :

Dans un premier temps, on a synthétisé sous atmosphère d'argon un composé intermédiaire en mélangeant 26,3 g de triphényl phosphine avec 15,75 g de bromochloropropane et en maintenant la température de ce mélange à 120°C pendant 4 heures.

Ensuite, on a fait réagir pendant 20 heures à une température de 90°C 2,62 g dudit composé intermédiaire avec 1,68 g de diméthyl hexadécyl amine.

5 Le composé P15 de formule



15 a été préparé de la manière suivante :

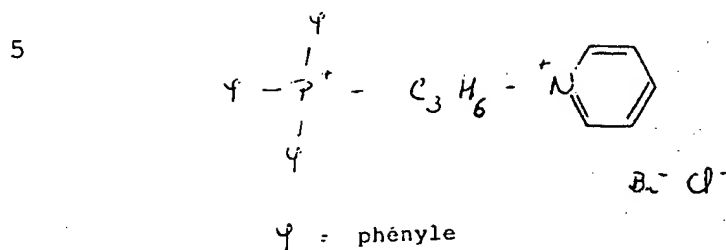
On a synthétisé sous atmosphère d'argon un composé intermédiaire de phosphonium en mélangeant 26,3 g de triphényl phosphine avec 15,75 g de bromo-  
 20 chloropropane et en portant ce mélange à 120°C pendant 4 heures.

On a synthétisé en milieu aqueux un composé d'ammonium en faisant réagir pendant 4 heures à 60°C  
 25 10,34 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexane diamine avec 4,72 g de bromochloropropane.

On a ensuite ajouté à ce mélange aqueux 9,16 g de bromohexadécane et on a maintenu ce mélange à  
 30 une température de 90°C pendant 20 heures.

On a ainsi obtenu un mélange aqueux contenant un composé P15 de formule donnée ci-avant de poids moléculaire de 1227.

Le composé P16 de formule

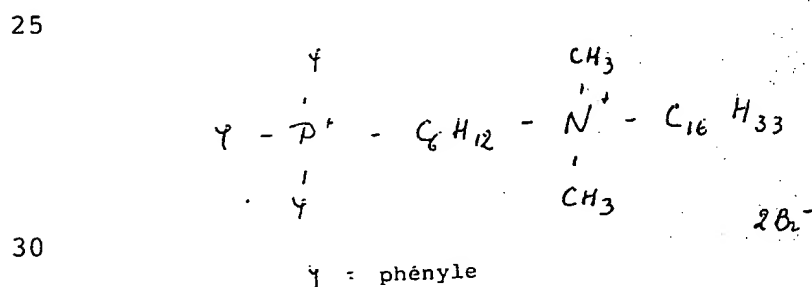


a été préparé de la manière suivante :

15 Sous atmosphère d'argon, on a synthétisé un composé intermédiaire en mélangeant 26,3 g de triphényl phosphine avec 15,74 g de bromochloropropane à une température de 120°C pendant 4 heures. On a ensuite

20 ajouté à ce mélange 0,99 g de pipéridine et on a maintenu la température à 60°C pendant 2 heures.

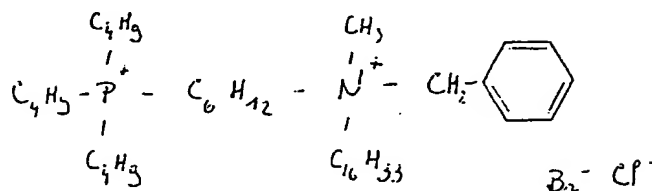
Le composé P17 de formule



35 a été préparé de la manière suivante :

On a fait réagir pendant 2 heures à 60°C 26,95 g de diméthylhexadécyl aminé avec 24,4 g de 1,6-dibromohexane. On a ensuite fait réagir 5,14 g du produit de la première réaction avec 2,62 g de triphényl phosphine à une température de 120°C pendant 2 heures sous atmosphère d'argon.

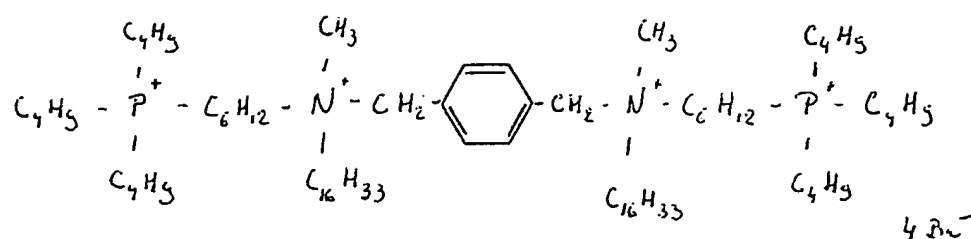
Le composé P20 de formule



a été préparé en préparant un composé intermédiaire par réaction pendant 20 heures à 130°C sous atmosphère d'argon de 20,23 g de tributyl phosphine avec 19,95 g de 1-bromo-6-chloro hexane et en faisant réagir 6,03 g du composé intermédiaire avec 5,18 g de benzylméthyl hexadécyl amine pendant 20 heures à 90°C.



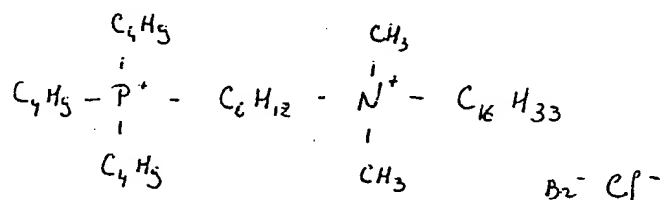
Le composé P23 de formule.



a été obtenu de la manière suivante :

On a fait réagir pendant 15 heures à 95°C 27,83 g de méthyl hexadécyl amine avec 10,8 g de dibromo-p-xylène en milieu aqueux. On a récupéré un produit de réaction par extraction à l'éther isopropylique. Après lavage à l'eau et distillation du produit, on a fait réagir pendant 15 heures à 90°C 3,83 g de ce produit avec 5,02 g du composé intermédiaire utilisé dans la préparation du composé P20.

Le composé P24 de formule :

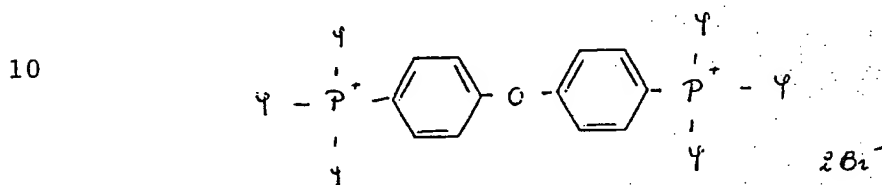




a été préparé en faisant réagir en milieu aqueux pendant 20 heures à 90°C 4,04 g de diméthyl hexadécyl amine avec 6,03 g du composé intermédiaire utilisé dans la préparation du composé P20.

5

Le composé P25 de formule



gamma phényle

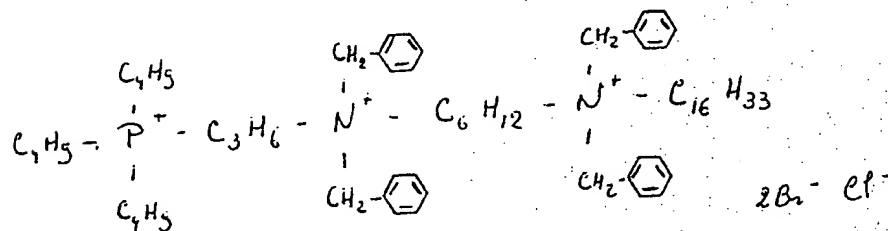
15

a été préparé en faisant réagir sous atmosphère d'argon 8,2 g de 4-bromophényl éther et 13,11 g de triphényl phosphine pendant 20 heures à une température de 130°C.

20

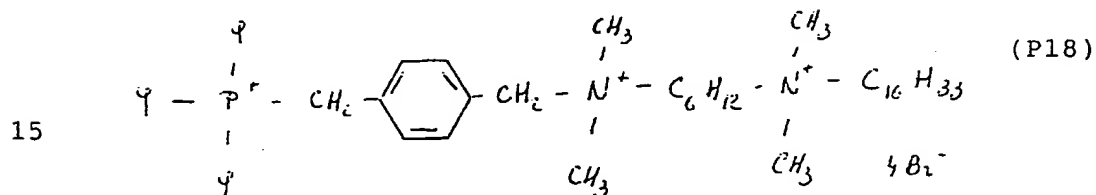
Le composé P29 de formule :

25



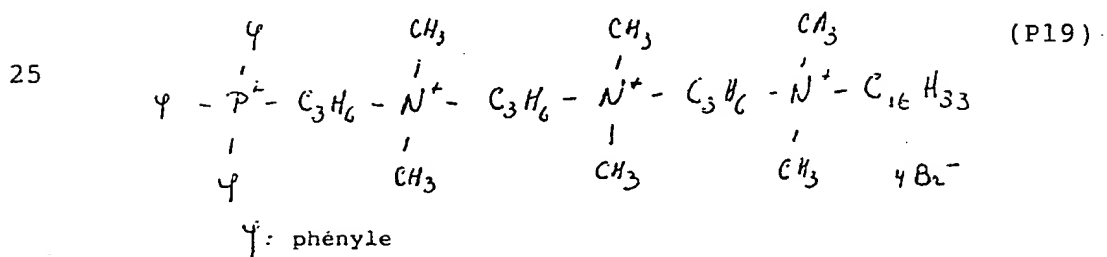
a été préparé en faisant réagir 2,7 g de bromure de tributyl-3-chloropropyl phosphonium avec 3,57 g de N,N,N',N'-tétrabenzyl hexane diamine en milieu aqueux pendant 20 heures à une température de 70°C. On a ensuite ajouté audit mélange 2,29 g de 1-bromohexadécane et on a maintenu la température du mélange à 90°C pendant 24 heures.

De manière similaire, on a préparé les composés suivants :



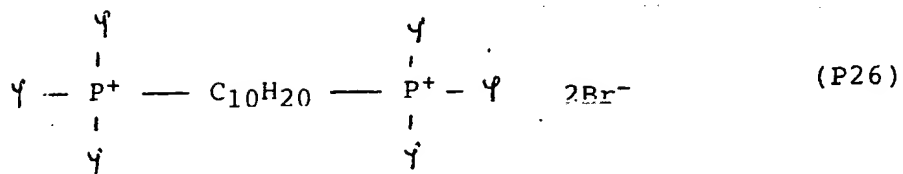
$\varphi$  : phényle

20



30

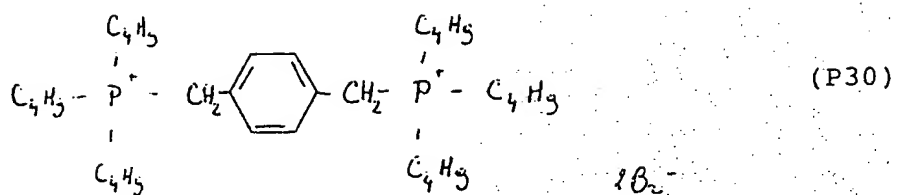
25



5

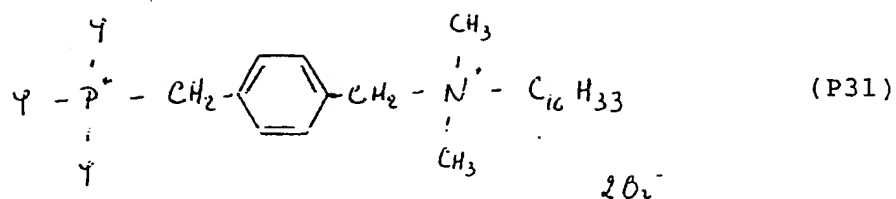
 $\Psi = \text{phényle}$ 

10



15

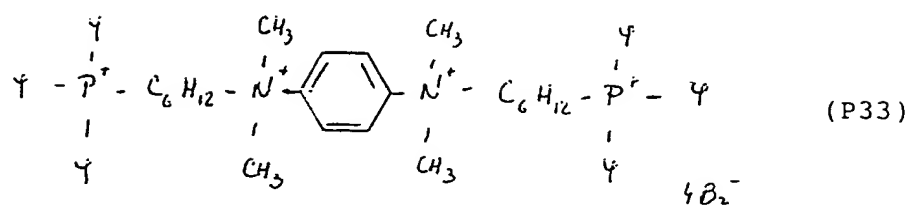
20



5

Y : phényle

10

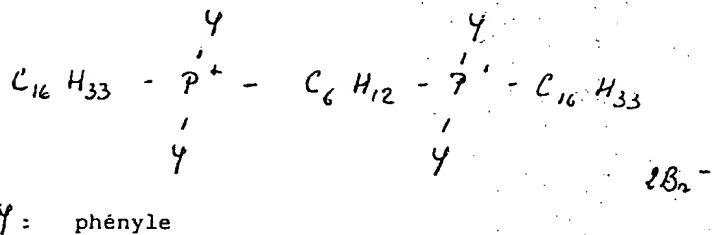


15

Y : phényle

20

On a préparé un composé P35 de formule

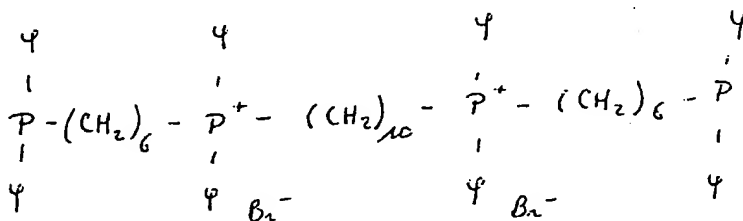


(poids moléculaire moyen 1065 g) en mélangeant 0,909 g de 1,6-bis-(diphényl phosphine) hexane avec 1,22 g de 1-bromohexadécane et en portant ce mélange à 140°C à reflux. Après 4 heures, on a purifié le composé par cristallisation au moyen d'éther diéthylique anhydryde.

Préparation du composé phosphonium P36 :

On a mélangé dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1,81 g de 1,6-bis-(diphénylphosphine)-hexane et 0,6 g de 1,10-di-bromodécane. Le rapport molaire phosphine/dibromure du mélange était donc d'environ 2. Après avoir agité le mélange pendant 5 minutes, on a évaporé le solvant et on a porté le mélange à  $135^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon et sous agitation. On a arrêté la réaction après 3 heures et après refroidissement, on a resolubilisé dans un peu de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  le produit de réaction. On a ensuite ajouté à la solution de l'éther anhydre de manière à précipiter un produit qui, par après, a été filtré et séché sous vide.

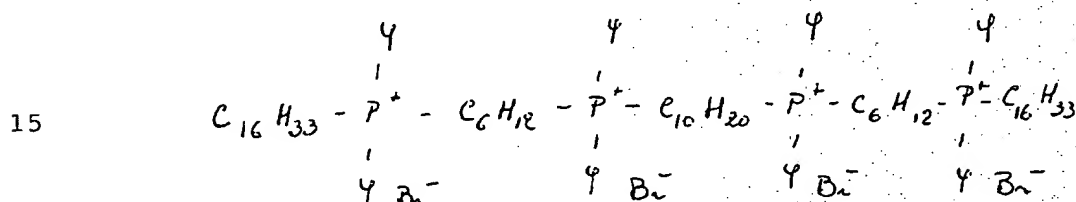
On a ainsi obtenu avec un bon rendement un composé intermédiaire de formule



$\varphi$  : phényle

On a ensuite mélangé 1 mole du produit intermédiaire avec 2 moles de bromohexadécane à 145°C sous atmosphère d'argon pendant 4 heures. Après avoir refroidi le mélange, on a solubilisé ledit mélange dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et on a ajouté de l'éther anhydre pour cristalliser un produit que l'on a récupéré par filtration et que l'on a séché sous vide.

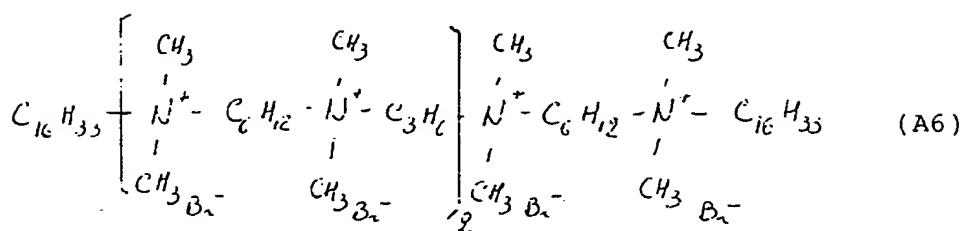
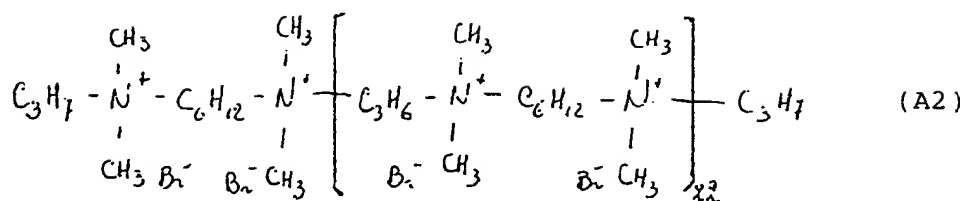
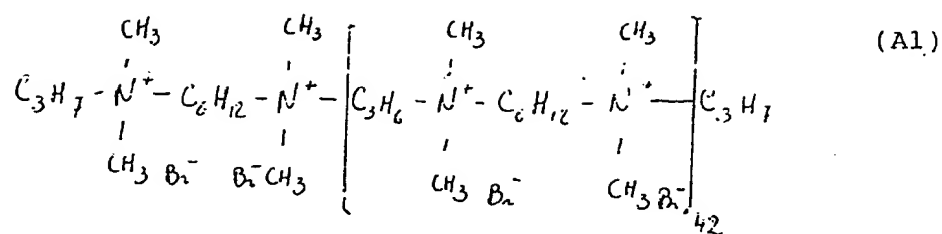
On a ainsi obtenu le produit P36 de formule



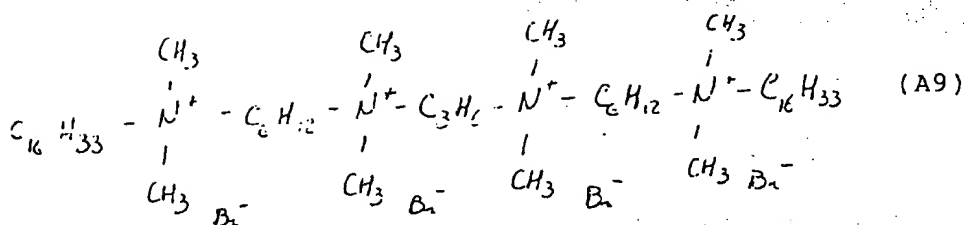
$\varphi$ , phényle

Des composés d'ammonium qui peuvent être utilisés dans des compositions suivant l'invention peuvent être préparés par les méthodes décrites dans les documents US-A-4 217 914, GB-2 160 538, WO-A-87 02221 et WO-A-90 09405.

A titre d'exemples uniquement, des composés d'ammonium qui peuvent être utilisés dans des compositions suivant l'invention et qui ont un poids moléculaire supérieur à 1000 sont les composés de formule suivante :







10

15 Le composé d'ammonium A8 utilisé dans les exemples d'utilisation 1 à 4 a été préparé de la manière suivante :

20 On a mélangé 5,17 g de tétraméthylhexane diamine avec 3,03 g de 1,3-dibromopropane dans 32,9 ml d'eau.

On a porté le mélange à 60°C et on a agité ledit mélange pendant 4 heures.

On a ensuite porté le mélange à 85°C et on a ajouté 9,16 g de bromohexadécane.

25 On a agité la solution pendant 12 heures.

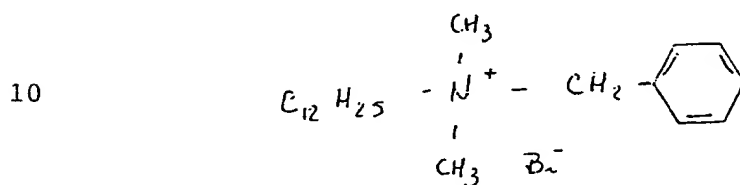
On a ensuite dilué la solution obtenue avec une quantité d'eau correspondant à 20 fois le poids de la solution et on a traité ladite solution au charbon actif.

30

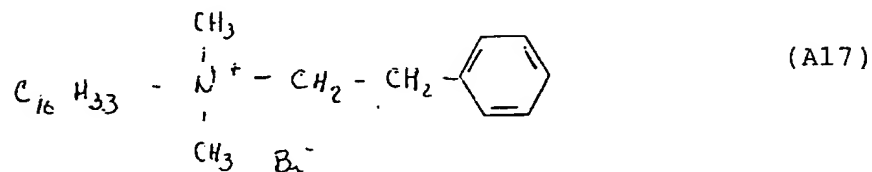
Le composé d'ammonium avait un poids moléculaire moyen en poids de 1157 g.

A titre de comparaison, des compositions contenant un phosphonium et un ammonium ayant un poids moléculaire inférieur à 1000 ont été préparées et testées. Ces compositions contenaient un des composés d'ammonium suivants :

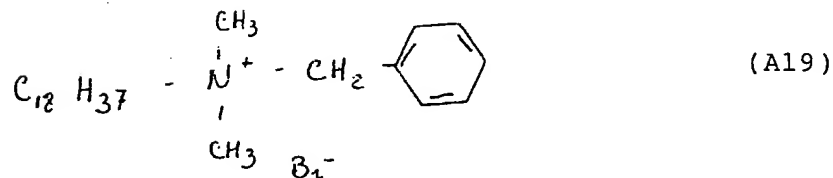
(A15)



15



25



EXEMPLES D'UTILISATION

Pour effectuer ces essais, on a utilisé la méthode bien connue de dilutions successives dans des tubes à essais et ensemencement sur un milieu de culture tryptone-glucose-extract agar et en utilisant un polyphosphate comme neutralisant.

Les essais de désinfection d'eau dont il est question ci-dessous ont été effectués dans de l'eau de ville ayant une dureté d'environ 35°f, préalablement filtrée sur un filtre millipore de 0,45  $\mu$ , après trois repiquages successifs de chacune des souches dans un milieu. Pour la culture des germes *Streptococcus faecalis* et *Pseudomonas stutzeri*, on a utilisé comme milieu de culture respectivement un milieu Slanetz et une solution aqueuse de 250 ml contenant 1 g/l de tryptone et 8,5 g de NaCl, tandis que pour la culture de tous les autres germes, on a utilisé un milieu gélose nutritive (OXOID CM 3).

Dans le procédé suivant l'invention pour la désinfection d'un milieu aqueux, on utilise, de préférence, au moins un composé de phosphonium à raison de 0,1 à 5 parties par million de parties du milieu aqueux à désinfecter et de 0,5 à 100 ppm d'au moins un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000. Quant aux ions de métaux, qui peuvent être produits au sein du milieu aqueux par électrolyse ou par addition à celui-ci de sels hydrosolubles de ces métaux, tels que sulfate, chlorure, nitrate, etc., ils sont utilisés à des concentrations par exemple de 0,1 à 1,5 ppm pour les ions de cuivre et/ou de 1 à 50 ppb, plus particulièrement de 1 à 10 ppb, pour les ions d'argent.

Pour le procédé décrit ci-dessus, des compositions pour le traitement d'eaux en vue de leur désinfection peuvent se présenter sous forme d'un mélange solide ou d'une solution ou dispersion aqueuse contenant au moins un composé hydrosoluble d'un métal choisi parmi le cuivre, l'argent, le manganèse et le zinc, au moins un composé de phosphonium quaternaire et au moins un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000.

10

L'action synergique inattendue du procédé et de la composition décrits ci-dessus est illustrée par les essais comparatifs suivants, basés sur la vitesse de destruction de divers micro-organismes choisis à titre d'exemples non limitatifs parmi les micro-organismes infestant couramment les eaux de piscines de natation.

15

Les mesures des vitesses de destruction des germes de micro-organismes ont été effectuées, dans les exemples illustratifs suivants, selon la méthode AOAC (American Official Analytical Chemist, 1980, pages 58 à 68) modifiée comme suit : utilisation de produit neutralisant dans le premier tube de dilution de l'échantillon de suspension bactérienne, dilutions de l'échantillon effectuées selon des facteurs de 10 en 10 jusqu'au facteur 100.000 immédiatement après la prise d'échantillons, incorporation directe dans le milieu de culture d'une quantité de l'échantillon non dilué.

20

25

Par germes stressés dans les exemples d'utilisation suivants, on entend des germes qui, avant leur utilisation, n'ont pas été repiqués dans le milieu de culture à trois reprises toutes les 24 heures. De tels germes présentent une résistance accrue aux agents bactéricides.

30

35

Exemple 1

Souche bactérienne : Staphylococcus aureus ATCC 6538

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F\*) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration :  $1.10^6$  germes par ml

Composé de phosphonium quaternaire utilisé :

bromure de triphényl hexadécyl phosphonium P2

10 Le composé d'ammonium quaternaire utilisé avait la formule A8.

\* °F = ° français

15

Vitesse de destruction des germes bactériens

20

Quantité et nature des  
ingrédients ajoutés

% de bactéries restantes  
après 30 minutes de contact

25

- 1 ppm ions cuivre  
- 2 ppm de composé

95

d'ammonium +

1 ppm ions cuivre

0,0001

- 1,9 ppm de composé  
d'ammonium +

0,1 ppm de composé  
de phosphonium +

30

1 ppm ions cuivre

0,00000

- 0,1 ppm de composé  
de phosphonium +

1 ppm ions cuivre

0,12

35

Exemple 2

Souche bactérienne : Escherichia coli ATCC 11229

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

0,95.10<sup>6</sup> germes par ml

Composé de phosphonium quaternaire utilisé :

bromure de triphényl hexadécyl phosphonium P2

10 Composé d'ammonium quaternaire utilisé : de formule A8

15	Vitesse de destruction des germes bactériens	
20	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après 30 minutes de contact
25	- 1 ppm ions cuivre + 2 ppm de composé d'ammonium	0,04
30	- 1 ppm ions cuivre + 1,9 ppm de composé d'ammonium + 0,1 ppm de composé de phosphonium	0,004
35	- 1 ppm ions cuivre + 1,8 ppm de composé d'ammonium + 0,2 ppm de composé de phosphonium	0,00002

Exemple 3

Souche bactérienne : *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 17939

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45  $\mu$

Concentration initiale en germes :

1,3.10<sup>6</sup> germes par ml

Composé de phosphonium quaternaire utilisé :

bromure de triphényl hexadécyl phosphonium P2

10 Composé d'ammonium quaternaire utilisé : de formule A8

15	Vitesse de destruction des germes bactériens	
	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après 30 minutes de contact
20	- 1 ppm ions cuivre + 2 ppm de composé d'ammonium	0,005
25	- 1 ppm ions cuivre + 1,9 ppm de composé d'ammonium + 0,1 ppm de composé de phosphonium	0,0008
30	- 1 ppm ions cuivre + 1,8 ppm de composé d'ammonium + 0,2 ppm de composé de phosphonium	0,00005

Exemple 4

Souche bactérienne : Acinetobacter lwoffii

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

$1.10^6$  germes par ml

Composé de phosphonium quaternaire utilisé :

bromure de triphényl hexadécyl phosphonium P2

10 Composé d'ammonium quaternaire utilisé : de formule A8

15	Vitesse de destruction des germes bactériens	
20	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après 30 minutes de contact
25	- 1 ppm ions cuivre + 2 ppm de composé d'ammonium - 1 ppm ions cuivre + 1,9 ppm de composé d'ammonium + 0,1 ppm de composé de phosphonium	0,03     0,005
30	- 1 ppm ions cuivre + 1,8 ppm de composé d'ammonium + 0,2 ppm de composé de phosphonium	0,0002

35



Exemple 5

Souche bactérienne : *Pseudomonas stutzeri*  
(souche isolée d'une piscine)

- 5 Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
 $90 \cdot 10^5$  germes par ml

10

Vitesse de destruction des germes bactériens			
--	--	--	--

15

Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après temps de contact		%

20

1,9 ppm de composé ammonium A9 + 0,1 ppm de composé phosphonium P2	90 minutes	8	
	24 heures	0,00003	

25

exemple comparatif 1,9 ppm de composé ammonium A16 + 0,1 ppm de composé phosphonium P2	90 minutes	41	
	24 heures	0,00013	

30

Exemple 6

Souche bactérienne : *Proteus vulgaris* (ATCC 13315)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45  $\mu$

Concentration initiale en germes :

3.000.000 germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	2 ppm de composé ammonium A8 + 1 ppm Cu	10	0,02
		15	0,0003
25	1,8 ppm de composé ammonium A8 + 0,2 ppm de composé phosphonium P2 + 1 ppm Cu	10	0,0004
		15	0,00004
30			

Exemple comparatif 7

Souche bactérienne : Proteus vulgaris (ATCC 13315)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

3.000.000 germes par ml

10

Vitesse de destruction des germes bactériens

15

Quantité et nature des  
ingrédients ajoutés

% de bactéries restantes  
après un temps de contact  
de x minutes

x minutes %

20

2 ppm de composé  
ammonium A15 +  
1 ppm Cu

10 0,3  
15 0,09

25

1,8 ppm de composé  
ammonium A15 +  
0,2 ppm de composé  
phosphonium P2 +  
1 ppm Cu

10 6,2  
15 2,2

30

La comparaison des exemples 6 et 7 montre clairement que l'utilisation combinée d'un phosphonium et d'un ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000 (1156) permet une destruction beaucoup plus rapide que celle obtenue en utilisant le même composé de phosphonium et un ammonium de poids moléculaire inférieur à 1000 (385). Seul un effet de synergie dû à la présence du composé phosphonium existait pour la destruction de la souche *Proteus vulgaris* lorsqu'on utilisait un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000.

Exemple 8Souche bactérienne : *Proteus vulgaris* (ATCC 13315)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

700.000 germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens	
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes x minutes %
20	suivant l'invention : 1,8 ppm du composé ammonium A9 + 0,2 ppm du composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5 0,0003
25	Exemple comparatif : 1,8 ppm du composé ammonium A15 + 0,2 ppm du composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5 0,13
30	1,8 ppm du composé ammonium A17 + 0,2 ppm du composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5 0,1
35		

Exemple 9

Souche bactérienne : *Pseudomonas stutzeri* (germe isolé d'une piscine et identifié par le Laboratoire SIMON de Bierges, Belgique).

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
5.000.000 germes par ml

10

Vitesse de destruction des germes bactériens			
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	2 ppm de composé ammonium A9 + 1 ppm Cu	30	18
25	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	30	0,48
30	2 ppm de composé ammonium A15 + 1 ppm Cu	30	74
35	1,8 ppm de composé ammonium A15 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	30	64

Ce tableau montre clairement l'effet de synergie qui existe pour la destruction de *Pseudomonas stutzeri* lorsqu'on a utilisé un composé de phosphonium et un composé ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000, et qu'un tel effet de synergie n'existe pas lorsque le poids moléculaire du composé ammonium (A15) est inférieur à 1000.

Exemple 10

Souche bactérienne : *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 10145)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

$64 \cdot 10^5$  germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
	2 ppm composé ammonium A9	30	0,88
20	1,8 ppm composé ammonium A9 + 0,2 ppm composé phosphonium P2	30	0,078
25	2 ppm composé ammonium A9 + 1 ppm Cu	30	0,018
	1,8 ppm composé ammonium A9 + 0,2 ppm composé phosphonium P2 + 1 ppm Cu	30	0,001
30	2 ppm composé ammonium A16	30	15
	1,8 ppm composé ammonium A16 + 0,2 ppm composé phosphonium P2	30	15
35			



Ce tableau montre d'une part l'effet de synergie lors de l'utilisation simultanée d'un composé d'ammonium d'un poids moléculaire supérieur à 1000 et d'un composé phosphonium et que cet effet de synergie est encore  
5 amplifié grâce à l'utilisation d'un ion d'un métal, à savoir le cuivre.

Exemple 11

Souche bactérienne : *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13833)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

$24 \cdot 10^5$  germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	- 2 ppm de composé phosphonium P3	5	82
	- 2 ppm de composé ammonium A6	5	44
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A6 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	5	17
	- 2 ppm de composé ammonium A15	5	90
	- 2 ppm de composé ammonium A16	5	99
30	- 1,8 ppm de composé ammonium A15 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	5	90
	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	5	82
35			

Dans cet exemple, la bactérie a été stressée, puisqu'avant son emploi, elle n'a été repiquée qu'une seule fois.

- 5 Les résultats de cet exemple montrent clairement que seule une destruction rapide des germes de cette bactérie stressée peut être obtenue par l'utilisation simultanée d'un composé phosphonium et d'un composé d'ammonium ayant un poids moléculaire supérieur à 1000.

Exemple 12

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

35.10<sup>5</sup> germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	- 2 ppm de composé ammonium A9 + 1 ppm Cu	5	0,1
	- 2 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	5	100
25	- 2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5	89
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	5	0,003
30	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5	0,01
35			

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes %
10		
15	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P17 + 1 ppm Cu	5 0,02
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P28 + 1 ppm Cu	5 0,01
20	- 1,8 ppm de composé ammonium A15 (poids moléculaire < 1000) + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5 47
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 (poids moléculaire < 1000) + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5 12
30		

5 Ce tableau montre que les composés phosphonium P3 et P30 n'ont aucune efficacité pour détruire, en combinaison avec des ions Cu, des germes d'*Escherichia coli*, mais qu'ils permettent, lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions contenant au moins un composé ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000, d'accroître l'efficacité dudit composé ammonium.

Exemple 13

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

35.10<sup>5</sup> germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	x minutes %
20	- 3 ppm de composé ammonium A1 + 1 ppm Cu	5	0,35
	- 3 ppm de composé ammonium A2 + 1 ppm Cu	5	0,12
	- 2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5	89
25	- 2,7 ppm de composé ammonium A1 + 0,3 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5	0,029
	- 2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	5	0,0025
30	- 2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P2 + 1 ppm Cu	5	0,005
35			

Ce tableau montre que l'action des compositions contenant un composé ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000 pour détruire les germes d'*Escherichia coli* peut être améliorée en ajoutant auxdites  
5 compositions un composé phosphonium, composé qui semble être inactif en tant que tel.



Exemple 14

Souche bactérienne : Salmonella (LMG 326)

(LMG Culture Collection, Laboratorium voor Micro-  
5 biologie, Rijksuniversiteit Gent, K.L. Ledeganck-  
straat 35, B-9000 GENT, Belgique)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
10  $18 \cdot 10^5$  germes par ml

15	Vitesse de destruction des germes bactériens	
	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
20		x minutes %
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P2	20 0,4
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	20 0,1
30	- 1,5 ppm de composé ammonium A9 + 0,5 ppm de composé phosphonium P3	30 0,85
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P30	20 0,22
35		

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
10		x minutes %
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P24	20 0,4
15	- 2,25 ppm de composé ammonium A2 + 0,75 ppm de composé phosphonium P3	30 1,02
	- 1,5 ppm de composé ammonium A7 + 0,5 ppm de composé phosphonium P3	30 0,58
20	- 1,5 ppm de composé ammonium A16 (poids moléculaire <1000) + 0,5 ppm de composé phosphonium P3	30 18,75
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	20 12
	- 1,8 ppm de composé ammonium A15 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	20 79
30		

Exemple 15

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45  $\mu$

Concentration initiale en germes :

$115.10^4$  germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens	
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes %
20	- 2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	10 0,7
	- 2 ppm de composé ammonium A9 + 1 ppm Cu	10 0,7
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de	10 0,05
25	composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	
	- 0,5 ppm de composé ammonium A9 + 1,5 ppm de	10 0,04
	composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	
30	- 2 ppm de composé ammonium A16 (poids moléculaire <1000) + 1 ppm Cu	10 30
35		

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes                      %
10		
15	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P2 +	10                      42
	1 ppm Cu	
20	- 0,5 ppm de composé ammonium A16 + 1,5 ppm de composé phosphonium P2 +	10                      18
	1 ppm Cu	

Cet exemple montre que seul un effet de synergie est observé lorsqu'on utilise une composition contenant un composé phosphonium et un composé ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000.

Exemple 16

Souche bactérienne : Escherichia coli stressée (deux repiquages de la souche avant son utilisation)

5 Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

18.10<sup>5</sup> germes par ml

10

Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes                      %
20	- 2 ppm de composé ammonium A7 + 1 ppm Cu	15                      52
	- 2 ppm de composé phosphonium P29 + 1 ppm Cu	15                      100
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A7 + 0,2 ppm de composé phosphonium P29 + 1 ppm Cu	15                      2,07
	- 0,5 ppm de composé ammonium A7 + 1,5 ppm de composé phosphonium P29 + 1 ppm Cu	15                      5,25
30		

15

20

25

30

35

Exemple 17Souche bactérienne : *Staphylococcus hominis*

5 (souche isolée d'une eau d'une piscine et identifiée par le Laboratoire SIMON, 10 vieux chemin du Poète, Bierges, Belgique)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée sur filtre Millipore 0,45 µ

10 Concentration initiale en germes :  
24.10<sup>5</sup> germes par ml

Vitesse de destruction des germes bactériens			
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	- 2 ppm de composé ammonium A9	5	0,0067
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P32	5	0,00067
25	- 3 ppm de composé ammonium A2	5	0,039
	- 2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P3	5	0,001
30	- 1,8 ppm de composé ammonium A15 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	5	0,02
	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	5	3,9
35			

Cet exemple montre que seule une bonne destruction des souches est obtenue grâce à l'utilisation d'un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000 et d'un composé de phosphonium.

Exemple 18

Souche bactérienne : Staphilococcus epidermidis

(souche isolée d'une eau de piscine et identifiée  
5 par le Laboratoire SIMON, 10 vieux chemin du Poète,  
Bierges, Belgique)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
10 79.10<sup>3</sup> germes par ml

15	Vitesse de destruction des germes bactériens	
20	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes x minutes %
25	3 ppm de composé ammonium A2  2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P3	5 4  5 0,3
30		



Exemple 19

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)  
 (germes stressés - deux repiquages avant son  
 utilisation)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
 $20 \cdot 10^5$  germes par ml

10

15

20

25

30

35

Vitesse de destruction des germes bactériens		
Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
	x minutes	%
2 ppm de composé ammonium A9 + 1 ppm Cu	10	8,5
2 ppm de composé ammonium A6 + 1 ppm Cu	10	5,4
2 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	10	63
1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	10	0,1

Vitesse de destruction des germes bactériens			
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
10			
15	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	10	0,025
	1,8 ppm de composé ammonium A6 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	10	0,1
20			
25	1,8 ppm de composé ammonium A6 + 0,2 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	10	0,1

Cet exemple montre que le remplacement de 0,2 ppm d'un composé ammonium de poids moléculaire > 1000 par un composé phosphonium permet d'accroître l'efficacité de la composition d'un facteur supérieur à 80, alors que ledit composé phosphonium en combinaison avec du cuivre est inefficace.

Exemple 20

Souche bactérienne : *Proteus vulgaris* (ATCC 13315)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

110.10<sup>4</sup> germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	1,8 ppm de composé ammonium A9 +	1	32
		5	0,1
	0,2 ppm de composé phosphonium P3	10	0,004
		15	0,00009
25	1,8 ppm de composé ammonium A15 (poids moléculaire < 1000) +	1	100
		5	93
		10	68
	0,2 ppm de composé phosphonium P3	15	45
30			

Ce tableau montre l'efficacité d'une composition suivant l'invention, c'est-à-dire l'importance d'utiliser un composé phosphonium en combinaison avec un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000.

Exemple 21

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45  $\mu$

Concentration initiale en germes :

$27 \cdot 10^5$  germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens	
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes %
20	3 ppm de composé ammonium A2 + 1 ppm Cu	15 32
	3 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 98
25	3 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	15 59
30	2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 6

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
10		x minutes %
15	2,3 ppm de composé ammonium A2. + 0,7 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 2
20	1,5 ppm de composé ammonium A2 + 1,5 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 0,08
25	0,7 ppm de composé ammonium A2 + 2,3 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 0,2
30	0,3 ppm de composé ammonium A2 + 2,7 ppm de composé phosphonium P3 + 1 ppm Cu	15 0,2
35	2,7 ppm de composé ammonium A2 + 0,3 ppm de composé phosphonium P30 + 1 ppm Cu	15 1,5

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes                      %
10		
15	1,5 ppm de composé ammonium A2 + 1,5 ppm de composé phosphonium P30 +	15                      0,16
	1 ppm Cu	
20	0,3 ppm de composé ammonium A2 + 2,7 ppm de composé phosphonium P30 +	15                      0,18
	1 ppm Cu	

- 25 Cet exemple montre que la quantité d'ammonium et la quantité de phosphonium présentes dans la composition suivant l'invention peuvent varier dans une large gamme.

Exemple 22

Souche bactérienne : *Proteus vulgaris* (ATCC 13315)

(germe stressé - deux repiquages de la souche

5 avant son utilisation)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

28.10<sup>5</sup> germes par ml

10

15

20

25

30

Vitesse de destruction des germes bactériens		
Quantité et nature des ingrédients ajoutés	x minutes	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
2 ppm du composé ammonium A9	10	0,012
2 ppm du composé phosphonium P3	10	65
1 ppm du composé ammonium A9 +	10	0,001
1 ppm du composé phosphonium P3		

Exemple 2:

Souche bactérienne : *Pseudomonas stutzeri*

(souche isolée d'une eau de piscine et identifiée  
5 par le Laboratoire SIMON, 10 vieux chemin du Poète,  
Bierges, Belgique)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
10  $26 \cdot 10^5$  germes par ml

Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
20		x minutes %
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P20	60 0,06
25	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P26	60 0,061
	- 1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P23	60 0,07
30	- 1,8 ppm de composé ammonium A16 (poids moléculaire < 1000) + 0,2 ppm de composé	60 1,8
35	composé phosphonium P3	



Ce tableau montre que le composé phosphonium de la composition suivant l'invention peut être un poly-phosphonium ou un composé phosphonium ammonium.

Exemple 24

Souche bactérienne : Escherichia coli (ATCC 11229)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

186.10<sup>4</sup> germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens		
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
20	1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	10	79
25	1,8 ppm de composé ammonium A9	10	2,2
	0,2 ppm de composé phosphonium P3	10	81
30	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	10	0,14

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
10		x minutes %
15	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P20	10 0,22
15	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P23	10 0,14
20	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P26	10 0,17
25	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P21	10 0,28

30 L'action remarquable des compositions suivant l'invention par rapport à l'action d'un ammonium seul, d'un phosphonium seul ou de la combinaison ammonium de poids moléculaire inférieur à 1000 - phosphonium ressort clairement de ce tableau.

35

Exemple 25

Souche bactérienne : *Pseudomonas stutzeri*

(souche isolée d'une eau de piscine et identifiée  
5 par le Laboratoire SIMON, 10 vieux chemin du Poète,  
Bierges, Belgique)

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée  
sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :  
10 25.10<sup>5</sup> germes par ml

15	Vitesse de destruction des germes bactériens		
20	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes	
		x minutes	%
25	1,8 ppm de composé ammonium A16 ( poids moléculaire < 1000)	60	4,2
30	1,8 ppm de composé ammonium A9	60	0,38
	0,2 ppm de composé phosphonium P3	60	50
35	1,8 ppm de composé ammonium A16 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	60	3,3

Vitesse de destruction des germes bactériens		
5	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes %
10		
15	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P3	60 0,079
	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P21	60 0,045
20	1,8 ppm de composé ammonium A9 + 0,2 ppm de composé phosphonium P33	60 0,031

25

Ce tableau montre que seul un effet de synergie est obtenu lorsqu'on utilise en combinaison un composé d'ammonium de poids moléculaire supérieur à 1000 et un composé de phosphonium.

30

Exemple 26

Souche bactérienne : *Proteus vulgaris* (ATCC 13315)\*

Milieu aqueux : eau de ville (dureté : 35°F) filtrée

5 sur filtre Millipore 0,45 µ

Concentration initiale en germes :

$1.10^6$  germes par ml

10	Vitesse de destruction des germes bactériens	
15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	% de bactéries restantes après un temps de contact de x minutes
		x minutes %
20	2 ppm du composé ammonium A9	1 70
	1,8 ppm du composé ammonium A9 +	1 4
25	0,2 ppm du composé phosphonium P36	

30 \* (germes stressés, un seul repiquage)

Exemple 27

On a préparé dans de l'eau distillée une première composition A contenant 3,6 % en poids de composé ammonium A9 et 0,4 % en poids de composé phosphonium P3, et une deuxième composition B contenant 3,6 % en poids de composé ammonium A16 (poids moléculaire 1000) et 0,4 % en poids de composé phosphonium P3.

10

On a ajouté la composition A dans une première piscine et la composition B dans une deuxième piscine adjacente à la première. Chaque piscine contenait 800 litres d'eau de ville de 35°F de dureté et était munie d'un système de filtration continue sur sable (temps de séjour de l'eau dans la piscine = 95 minutes ; 66 % de l'eau envoyée au filtre est de l'eau débordant de la piscine), d'un système de régulation du pH à 7,6 et d'un système de régulation de la température à 28°C.

20

Dans chacune des piscines, on a maintenu une concentration de 2 ppm de composition désinfectante dans l'eau.

25

Les piscines étaient placées l'une à côté de l'autre dans un même bâtiment (même environnement de contamination) et ont été contaminées au moyen d'un litre d'une même suspension contenant  $27 \cdot 10^7$  germes cibles et banaux par ml. Les germes banaux étaient des germes du type Pseudomonas, Acinetobacter et Acetobacter.

30

On a ainsi remarqué que les germes cibles et banaux étaient rapidement tués dans la piscine traitée par la composition A suivant l'invention, et que des germes banaux du genre Pseudomonas, Staphylococcus, ....

35

contaminaient de plus en plus la piscine traitée au moyen de la composition B.

Le tableau suivant reprend les résultats du traitement.

10	Temps après addition de la composition désinfectante	germes restant dans la piscine en germes/ml	
		Composition A	Composition B
15	5 minutes	$27.10^4$	$54.10^4$
	300 minutes	89	$97.10^2$
	24 heures	2	$18.10^4$

Des essais sur des souches de champignons que l'on retrouve aux abords des piscines telles que *Trichophyton rubrum* ou *Chrysosporium keratinophilum* ont montré l'action fongicide en 24 heures de compositions suivant l'invention sous forme de solution aqueuse contenant moins de 50 ppm d'ammonium et de phosphonium et en présence de 30 ppm de Cu et 100 ppb de Ag.

25

L'invention a donc aussi pour objet une composition fongicide à usage externe par exemple pour le traitement de champignons se développant sur le corps humain ou sur le corps d'un animal, cette composition contenant au moins un composé suivant l'invention et, de préférence, un agent favorisant la pénétration dudit composé. Un tel agent est par exemple de l'éthanol ou un autre alcool.

30



Dans le cas où la composition ou le procédé suivant l'invention sont appliqués à la désinfection d'eau, on utilise, de préférence, au moins une composition suivant l'invention, à raison de 0,5 à 1000 parties par million (ppm) du milieu aqueux à désinfecter. Quant aux ions des métaux, tels que le cuivre et l'argent, qui peuvent être produits au sein de ce milieu aqueux par électrolyse ou par addition à celui-ci de sels hydro-solubles de ces métaux, tels que sulfate, chlorure, nitrate, etc., ils sont utilisés, de préférence, à des concentrations de 0,5 à 5 ppm pour les ions de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard), plus particulièrement de 1 à 10 ppb pour les ions d'argent.

Lorsqu'on doit désinfecter des surfaces, la composition suivant l'invention est projetée ou pulvérisée sur lesdites surfaces.

Il va de soi que, pour désinfecter des surfaces, il est également possible de tremper les surfaces à désinfecter dans un bain.

La composition suivant l'invention est également utile pour la conservation d'aliments ou de boissons puisqu'elle permet une destruction rapide des germes au moyen de très faibles quantités et qu'elle reste efficace pendant une longue période de temps.

La composition suivant l'invention peut, vu la faible quantité nécessaire pour obtenir la destruction rapide des germes, être utilisée dans la conservation de boissons, d'aliments, etc.

5

La composition suivant l'invention peut ainsi être ajoutée pendant l'étape de cuisson de confitures, peut être injectée dans des aliments. On peut également imprégner ou imbiber des aliments d'une composition  
10 suivant l'invention en trempant lesdits aliments dans un bain contenant ladite composition ou en pulvérisant sur lesdits aliments ladite composition.

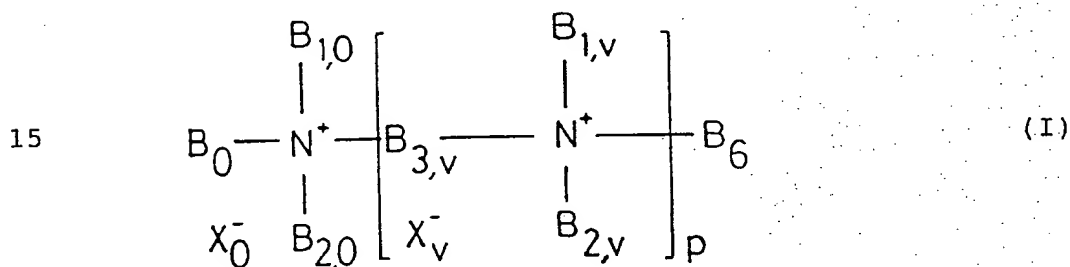
De façon avantageuse, la composition suivant  
15 l'invention peut être utilisée pour le dégraissage et la stérilisation de la laine.

La composition suivant l'invention peut être utilisée dans des savons, dentifrices, shampooings, pansements médicaux, pour la conservation d'aiguilles de  
20 seringues, de verres de contact, pour la stérilisation d'enzymes extraits de bactéries sans risque de dénatura-  
tion, pour la protection du bois, pour la conservation d'hydrocarbures, pétrole, papiers, cotons, pour la  
25 destruction de bactéries sulfato-réductrices, pour des traitements agricoles, antifongiques, etc.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant au moins un composé d'ammonium quaternaire et au moins un composé de phosphonium quaternaire, au moins un composé d'ammonium quaternaire étant un composé ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 50.000, de formule

10



20

dans laquelle :

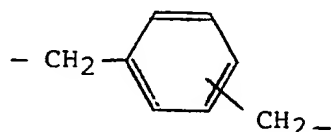
- p est un nombre entier au moins égal à 1 ;
- v est un nombre entier compris entre 1 et p ;
- B<sub>0</sub> et B<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement substitué et éventuellement insaturé, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone ;

30

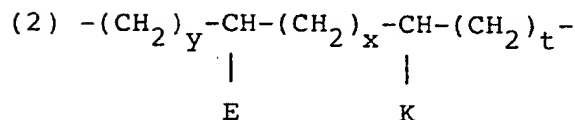
- 5 -  $B_{1,0}$ ,  $B_{2,0}$ ,  $B_{1,v}$  et  $B_{2,v}$  pour  $v$  compris entre 1 et  $p$  désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné ou par un groupement carboxyle ou par un groupement hydroxyle,  $B_{1,0}$ ,  $B_{2,0}$ ,  $B_{1,v}$  et  $B_{2,v}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $B_{1,v}$  et/ou  $B_{2,v}$  pouvant être reliés respectivement à  $B_{1,v+1}$  et/ou  $B_{1,v-1}$  et à  $B_{2,v+1}$  et/ou  $B_{2,v-1}$  ;
- 10 -  $B_{3,v}$  pour  $v$  compris entre 1 et  $p$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement substitué insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ou un groupe biguanide ou un groupe de formule
- 15

(1) o-, m- ou p-xylydène de formule :

20



25



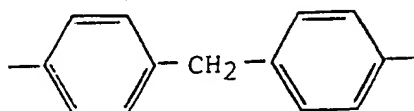
30

où  $x$ ,  $y$  et  $t$  sont des nombres entiers allant de 0 à 11, tels que la somme de  $x + y + t$  est égale ou supérieure à 0 et inférieure à 18, tandis que les symboles  $E$  et  $K$  désignent l'hydrogène ou des radicaux alkyle contenant moins de 18 atomes de carbone ;

35

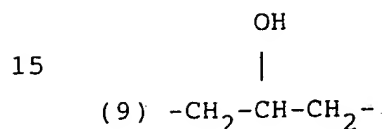
- (3)  $-(CH_2)_n-S-(CH_2)_n-$  ,  
 (4)  $-(CH_2)_n-C-(CH_2)_n-$  ,  
 (5)  $-(CH_2)_n-S-S-(CH_2)_n-$  ,  
 (6)  $-(CH_2)_n-SO-(CH_2)_n-$  ,  
 5 (7)  $-(CH_2)_n-SO_2-(CH_2)_n-$  ,

(8)



10

où n est égal à 1, 2 ou 3.

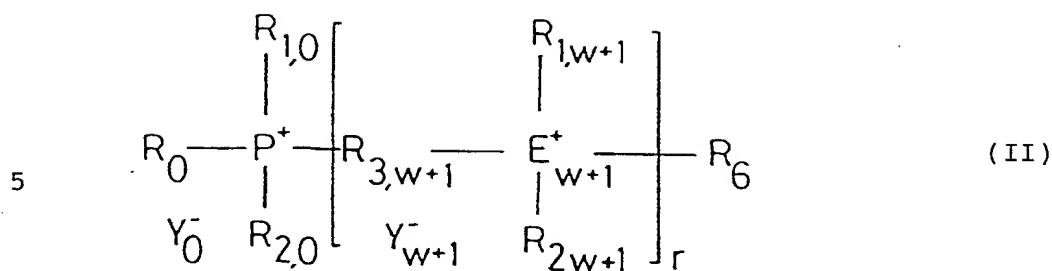


et

20  $X_O^-$  et  $X_V^-$  désignent un anion, de préférence un atome d'halogène.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé d'ammonium quaternaire a un  
 25 poids moléculaire compris entre 1000 et 5000.

3. Composition suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé de phosphonium quaternaire est un composé répondant à la formule  
 30 suivante :



10 dans laquelle :

- r est un nombre entier éventuellement égal à 0 ;

- w est un nombre entier compris entre 0 et r ;

15

-  $R_0$  et  $R_6$  qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement substitué et éventuellement insaturé, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone ;

20

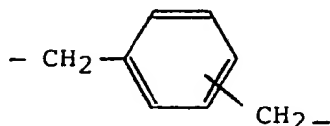
-  $R_{1,0}$ ,  $R_{2,0}$ ,  $R_{1,g+1}$  et  $R_{2,g+1}$  pour g compris entre 0 et r désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné ou par un groupement hydroxyle,  $R_{1,g+1}$  et  $R_{2,g+1}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $R_{1,g+1}$  et/ou  $R_{2,g+1}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,g+2}$  et/ou  $R_{1,g}$  et à  $R_{2,g+2}$  et/ou  $R_{2,g}$  ;

25

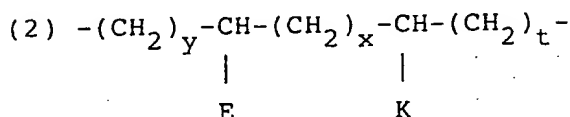
30 -  $E_{w+1}$  étant choisi pour w compris entre 0 et r parmi N et P.

- $R_{3,w+1}$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone ou un groupe de formule :

5 (1) o-, m- ou p-xylylidène de formule :



10



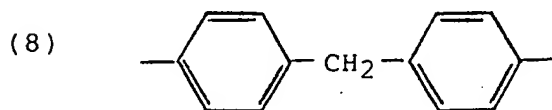
15

où  $x$ ,  $y$  et  $t$  sont des nombres entiers allant de 0 à 11, tels que la somme de  $x + y + t$  est égale ou supérieure à 0 et inférieure à 18, tandis que les symboles  $E$  et  $K$  désignent de l'hydrogène ou des radicaux alkyle contenant moins de 18 atomes de carbone ;

20

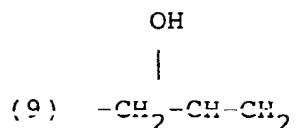
- (3)  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  ,  
 (4)  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  ,  
 25 (5)  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  ,  
 (6)  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-SO-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  ,  
 (7)  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-SO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  ,

30



où  $n$  est égal à 1, 2 ou 3 ;

35



5 et

$\text{Y}_0^-$  et  $\text{Y}_w^-$  désignent un anion, de préférence un halogène.

10 4. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient également au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent, l'or, le manganèse, le zinc ou un mélange de tels ions.

15

5. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 5 à 95 % en poids de composé phosphonium par rapport à la quantité totale d'ammonium et de  
20 phosphonium que contient la composition.

6. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'anion est un atome de chlore ou de brome.

25

7. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que  $\text{R}_0$  et/ou  $\text{R}_6$  et/ou  $\text{B}_0$  et/ou  $\text{B}_6$  contiennent de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence 16 atomes de carbone.

30

8. Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce que pour au moins un  $k$  compris entre 0 et  $r$ ,  $\text{R}_{1,k}$  et  $\text{R}_{1,k+1}$  sont reliés entre eux et/ou  $\text{R}_{2,k}$  et  $\text{R}_{2,k+1}$  sont reliés entre eux en formant de préférence  
35 un groupe identique à  $\text{R}_{3,k+1}$ .



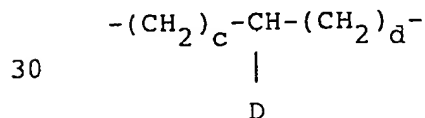
9. Composition suivant la revendication 1, caracté-  
risée en ce que pour au moins un  $l$  compris entre 0 et  
 $p$ ,  $B_{1,1}$  et  $B_{1,1+1}$  sont reliés entre eux et/ou  $B_{2,1}$  et  
 $B_{2,1+1}$  sont reliés entre eux en formant de préférence  
5 un groupe identique à  $B_{3,1+1}$ .

10. Composition suivant la revendication 8 ou 9,  
caractérisée en ce que  $R_{1,k}$  et  $R_{1,k+1}$  et/ou  $R_{2,k}$  et  
 $R_{2,k+1}$  et/ou  $B_{1,1}$  et  $B_{1,1+1}$  et/ou  $B_{2,1}$  et  $B_{2,1+1}$   
10 forment un groupe  $-(CH_2)_2^-$ .

11. Composition suivant la revendication 3, caracté-  
risée en ce que  $R_{3,k+1}$  est un groupe de formule  
 $-CH_2-CH_2-CH_2-$  lorsque  $k$  est un nombre pair, tandis que  
15  $R_{3,k+1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$   
lorsque  $k$  est un nombre impair, ou inversement.

12. Composition suivant la revendication 1, caracté-  
risée en ce que  $B_{3,1}$  est un groupe de formule  
20  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  lorsque  $l$  est un nombre pair, tandis que  
 $B_{3,1}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$   
lorsque  $l$  est un nombre impair, ou inversement.

13. Composition suivant la revendication 1 ou 3,  
25 caractérisée en ce que  $R_{3,k+1}$  et  $B_{3,1}$  pour au moins un  
 $k$  ou  $l$  compris entre 0 et  $r$  ou 1 et  $p$  est un groupe de  
formule :



dans laquelle  $D$  désigne un atome d'hydrogène ou un  
radical  $C_{1-4}$  alkyle,  $c$  et  $d$  sont des nombres entiers  
inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale  
35 à 0 tandis que la somme  $c + d$  est au moins égale à 1 et  
au maximum égale à 8.

14. Procédé de désinfection de liquides, caractérisé en ce qu'on ajoute à ces liquides au moins une composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

5

15. Procédé de désinfection de surfaces infectées, caractérisé en ce qu'on met ces surfaces en contact avec au moins une composition désinfectante suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10

16. Procédé de conservation de boissons dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15

17. Procédé de conservation d'aliments dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20

18. Procédé de conservation d'aliments dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/BE 90/00055

<b>I. CLASSIFICATION &amp; SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> A01N 57/34, 57/36, C02F 1/50, // (A01N 57/34, 59:20, 59:16, 33:12) (A01N 57/36, 59/20, 59:16, 33:12)		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	A01N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP, A, 0258737 (HENKEL) 9 March 1988 see claims (cited in the application)	1-18
A	US, A, 4835143 (D.K. DONOFRIO et al.) 30 May 1989 see claims	1-18
A	WO, A, 87/02221 (FABRICOM AIR CONDITIONING) 23 April 1987 (cited in the application)	1-18
-----		
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10 December 1990 (10.12.90)	22 January 1991 (22.01.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**


BE 9000055  
SA 40482

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/01/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0258737	09-03-88	DE-A- 3628801 JP-A- 63060903	03-03-88 17-03-88
US-A- 4835143	30-05-89	None	
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619	02-06-87 07-01-88 21-07-88 08-05-90

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/BE 90/00055

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup> Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB <sup>5</sup> : A 01 N 57/34, 57/36, C 02 F 1/50, //(A 01 N 57/34, 59:20, 59:16, 33:12) (A 01 N 57/36, 59:20, 59:16, 33:12)		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b> Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>5</sup>	A 01 N	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>*</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	EP, A, 0258737 (HENKEL) 9 mars 1988 voir revendications cité dans la demande ---	1-18
A	US, A, 4835143 (D.K. DONOFRIO et al.) 30 mai 1989 voir revendications ---	1-18
A	WO, A, 87/02221 (FABRICOM AIR CONDITIONING) 23 avril 1987 cité dans la demande -----	1-18
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>14</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« A » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10 décembre 1990</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">22. 01. 91</div>
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>		Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">             Natalie Weinberg         </div>

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

BE 9000055

SA 40482

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09/01/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0258737	09-03-88	DE-A- 3628801 JP-A- 63060903	03-03-88 17-03-88
US-A- 4835143	30-05-89	Aucun	
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619	02-06-87 07-01-88 21-07-88 08-05-90

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82